

UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE

1932-1933. — N° 224

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DES
EAUX SULFURÉES SODIQUES
DE SAINT-SAUVEUR

DOSAGE COLORIMÉTRIQUE DE LA SILICE DANS LES EAUX SULFUREUSES

THÈSE POUR LE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ

Mention « **PHARMACIE** »

présentée et soutenue publiquement le Vendredi 10 Mars 1933

PAR

Henri-Dominique PLANTÉ

PHARMACIEN

Né à LUZ-SAINT-SAUVEUR (Hautes-Pyrénées), le 12 avril 1904.

Examineurs de la Thèse	{	MM. CREYX, professeur.....	Président.
		CHELLE, professeur.....	{ Juges
		GOLSE, professeur.....	
		VITTE, agrégé.....	

BORDEAUX

IMPRIMERIE-LIBRAIRIE DE L'UNIVERSITÉ

Y. CADORET, DELMAS, SUCCESSEUR

6, Place Saint-Christoly

1933

UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE

1932-1933. — N° 224

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

DES

EAUX SULFURÉES SODIQUES

DE SAINT-SAUVEUR

DOSAGE COLORIMÉTRIQUE DE LA SILICE DANS LES EAUX SULFUREUSES

THÈSE POUR LE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ

Mention « PHARMACIE »

présentée et soutenue publiquement le Vendredi 10 Mars 1933

PAR

Henri-Dominique PLANTÉ

PHARMACIEN

Né à LUZ-SAINT-SAUVEUR (Hautes-Pyrénées), le 12 avril 1904.

Examineurs de la Thèse	{	MM. CREYX, professeur.....	Président.
		CHELLE, professeur.....	Juges
		GOLSE, professeur.....	
		VITE, agrégé.....	

BORDEAUX

IMPRIMERIE-LIBRAIRIE DE L'UNIVERSITÉ

Y. CADORET, DELMAS, SUCCESEUR

6, Place Saint-Christoly

1933

FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE BORDEAUX

M. SIGALAS Doyen.

PROFESSEURS HONORAIRES :

MM. POUSSE, MOURE, W. DUBREUILH, RIVIÈRE, BARTHE,
DENIGÈS, AUCHÈ, SELLIER.

PROFESSEURS

	MM.		MM.
Clinique médicale.....	MAURIAC.	Zoologie et parasitologie.....	MANDOUL.
id.....	CASSAET.	Médecine expérimentale.....	DUPÉRIÉ.
Clinique chirurgicale.....	CHAVANNAZ.	Clinique ophtalmologique.....	TEULIÈRES.
id.....	BÉGOUIN.	Clinique chirurg. infantile et orthopédie..	ROCHER.
Pathologie et thérapeutiques générales...	GARLES.	Clinique gynécologique.....	GUYOT.
Clinique d'accouchements.....	ANDÉRODIAS.	Clinique méd. des maladies des enfants..	CRUCHET.
Anatomie pathol. et microscopie clinique.	SABRAZÈS.	Chimie biologique et médicale.....	DELAUNAY.
Anatomie.....	VILLEMIN.	Physique médicale et pharmaceutique...	SIGALAS.
Anatomie générale et histologie.....	G. DUBREUIL.	Médec. coloniale et clin. des mal. exotiques	BONNIN.
Physiologie.....	PACHON.	Clinique des malad. cutanées et syphilitiques	PETGES.
Hygiène.....	LEURET.	Clinique des maladies des voies urinaires.	DUVERGEY.
Médecine légale et déontologie.....	LANDE.	Clinique des malad. nerveuses et mentales	ABADIE.
Electroradiologie et clin. d'électricité médie.	RÉCHOU.	Clinique d'oto-rhino-laryngologie.....	PORTMANN.
Chimie.....	CHELLE.	Toxicologie et hygiène appliquée.....	LABAT.
Botanique et matière médicale.....	BEILLE.	Hydrologie thérapeutique et climatologie..	GREYX.
Pharmacie.....	DUPOUY.	Clinique dentaire.....	CAVALIÉ.

MM. MICHELEAU (Médecine générale). MURATET (Anatomie pathologique). GOLSE (Pharmacie).

LACOSTE (Histologie).

AGRÉGÉS EN EXERCICE :

	MM.		MM.
Anatomie.....	DUBECQ.	Chirurgie générale.....	PAPIN.
id.....	DUFOUR.	id.....	JEANNENEY.
Physiologie.....	FABRE.	id.....	CHARRIER.
Parasitologie et sciences naturelles.....	R. SIGALAS.	id.....	LOUBAT.
Médecine générale.....	N.	Obstétrique.....	PERY.
id.....	AUBERTIN.	id.....	RIVIÈRE.
id.....	DAMADE.	Ophtalmologie.....	BEAUVIEUX.
id.....	PIÉCHAUD.	Dermatologie et syphiligraphie.....	JOULIA.
id.....	DELMAS-MARSALET.	Chimie générale pharmaceut. et toxicologie.	VITTE.
Maladies mentales.....	PERRENS.		

COURS COMPLÉMENTAIRES :

	MM.		MM.
Médecine opératoire.....	PAPIN.	Poériculture.....	FAUGÈRE.
Physiologie.....	FABRE.	Démonstrations et préparations pharmac.	GOLSE.
Accouchements.....	PERY.	Zoologie et parasitologie.....	R. SIGALAS.
Ophtalmologie.....			MM. CABANNES.
Orthopédie chez l'adulte, pour les accidentés du travail, les mutilés de guerre et les infirmes.			N.
Cours complémentaire annexé. — Prothèse et rééducation professionnelle.....			GOURDON.
id..... Clinique dentaire.....			DELGUEL.

Par délibération du 5 août 1879, la Faculté a arrêté que les opinions émises dans les Thèses qui lui sont présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs, et qu'elle entend ne leur donner ni approbation ni improbation.



A LA MEMOIRE DE MON PERE

A MA MERE

En témoignage de ma profonde affection
et de ma reconnaissance.

A MA FEMME

A MON FRERE

A MADAME ET MONSIEUR MAURICE BOULESTEIX.

A TOUS MES PARENTS

A MES AMIS

A MES MAITRES DE LA FACULTE DE MEDECINE
ET DE PHARMACIE DE TOULOUSE

AVANT-PROPOS

La Station de Saint-Sauveur, bien connue de tous les praticiens, a été, ces dernières années, un peu délaissée par les hydrologues. Aussi, comme thèse inaugurale, avons-nous été conduit à faire une étude des eaux de cette Station.

M. le Professeur Sellier a bien voulu nous donner tout accès dans son laboratoire et mettre à notre disposition les instruments qui ont pu nous être nécessaires. Nous avons toujours trouvé auprès de lui un accueil bienveillant et ses encouragements nous ont été précieux. Nous le prions de bien vouloir trouver ici l'hommage de notre respectueuse reconnaissance.

Nous tenons à remercier M. le Professeur Creyx du bienveillant appui qu'il a bien voulu nous accorder. Nous lui sommes reconnaissant d'avoir accepté la présidence de cette thèse.

M. P. Cazaux, Assistant du Laboratoire d'Hydrologie thérapeutique et Climatologie, a été pour nous un guide sûr. Nous avons souvent eu recours à ses conseils. Qu'il veuille trouver ici l'expression de notre gratitude.

Nous remercions également M. Thévenot, qui nous a ouvert grandement les portes de l'Etablissement thermal de Saint-Sauveur; M. l'Ingénieur, chef des travaux, à qui nous devons la communication du plan de l'Etablissement, et Mme Martinie, Directrice des Thermes de Saint-Sauveur, qui, avec son personnel, a tout fait pour faciliter notre tâche.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DES
EAUX SULFURÉES SODIQUES
DE SAINT-SAUVEUR

DOSAGE COLORIMÉTRIQUE DE LA SILICE DANS LES EAUX
SULFUREUSES

INTRODUCTION

Les eaux dites sulfureuses contiennent le soufre sous des formes diverses. On l'y trouve : à l'état naturel : soufre des sulfuraires, soufre colloïdal; à l'état de combinaisons hydrogénées libres et métalliques : acide sulfhydrique, monosulfures, polysulfures et sulphydrates; enfin, à l'état de composés oxygénés métalliques : thiosulfates et sulfates.

Elles doivent leur nom à l'ion sulfhydrique, et cependant si, dans l'eau de Saint-Sauveur par exemple, on compare les quantités relatives des divers éléments, on constate que le poids du soufre des sulfures est bien inférieur à celui de certains autres constituants. D'après nos analyses, pour 7 mg. 5 de soufre sulfhydrique par litre, on trouve 47 mg. 9 de silice SiO_2 .

Nous étant donné pour but d'étudier dans les eaux de Saint-Sauveur la sulfuration et les variations qu'elle peut subir, nous avons été frappé par l'importance quantitative de la silice.

Or, nous verrons par la suite que, chimiquement, c'est par le degré sulfhydrométrique qu'on se rend compte des changements qui se produisent dans les eaux sulfureuses, la constance ou les variations des éléments normaux ne pouvant être facilement contrôlées.

En particulier pour la silice, la méthode classique de dosage n'est généralement pas utilisable à la source même.

MM. Dienert et Wandenbulcke ayant appliqué aux eaux naturelles une méthode colorimétrique de dosage de la silice, nous avons cherché dans quelles conditions on pouvait l'utiliser dans le cas des eaux sulfureuses.

Nous nous proposons donc d'étudier d'abord le soufre à Saint-Sauveur : le dosage colorimétrique de la silice dans les eaux sulfureuses fera l'objet de la deuxième partie de notre travail.

CHAPITRE PREMIER

SAINT-SAUVEUR

Situation. — Historique. — Sources. — Etablissement thermal.

Saint-Sauveur est situé à 1.200 mètres de la riante petite ville de Luz, sur la rive gauche du Gave de Gavarnie.

L'Etablissement thermal se trouve au milieu du village, face à la tour de l'Horloge, sur une petite place formée par l'élargissement de l'unique rue.

Saint-Sauveur devrait son nom à un évêque de Tarbes, Mgr Gautier Belin d'Amboise, fuyant dans la montagne les persécutions calvinistes. En 1372, il retrouva la source inutilisée depuis longtemps et fit construire un petit édifice sur lequel il inscrivit ces paroles du prophète Isaïe : « Vos haurietis aquas in gaudiò de fontibus salvatoris. » L'Abbé Bézégua attira l'attention du Corps médical sur les eaux de Saint-Sauveur et, grâce à son intervention, elles furent classées « Sources d'Etat » en 1750; mais ce n'est qu'en 1768 que fut nommé par ordonnance signée de Versailles le premier baigneur autorisé « à l'exclusion de tout autre » à donner des soins aux malades [1].

Le premier établissement digne de ce nom sera construit en 1778, et la direction en sera confiée, non plus à un baigneur, mais à un médecin, le Docteur Normande, de Lourdes.

En l'an III de la République, Lomet [2], Ingénieur des Ponts et Chaussées, délégué par le Comité de Salut Public, propose un plan d'extension comparable à celui qui a été adopté dernièrement.

En 1830, les travaux de construction de l'établissement

actuel sont entrepris; il ne sont terminés qu'en 1860, après captage de la Source des Dames par François en 1859.

Enfin, dans le courant de l'hiver 1931-1932, de grandes transformations ont été apportées à l'ancien établissement.

Saint-Sauveur possède, outre la Source des Dames, de beaucoup la plus importante, trois autres sources qui ne sont utilisées qu'en boisson.

D'après la nomenclature du ministère des Travaux publics et d'après les travaux de MM. de Launay et Labat, cités par Carez [3], les eaux de Saint-Sauveur paraissent arriver de la profondeur par des fentes N.-E., dans une zone limitée par des filons E.-O., constituée par des schistes et calcaires de transition métamorphique.

Pour Carez, ces eaux semblent provenir, comme toutes les eaux sulfureuses, du Dévonien et du Houiller et arriver au sol par de simples fissures et non par de grandes failles.

1° La Hountalade (Hount de l'Alado, en français fontaine de l'Ailée, c'est-à-dire de la Fée) se trouve à 300 mètres environ au-dessus de l'Etablissement principal. Elle fut captée par François en 1858 et fut longtemps employée en boisson et en bains. A l'heure actuelle, elle n'est plus utilisée qu'à la buvette installée au griffon. Par temps pluvieux, ou au moment de la fonte des neiges, le griffon est submergé par les eaux sauvages (avril 1932). Elle a été analysée par Filhol (1858), Byasson (1878) et Willm (1883); son débit est de 180 hectolitres par vingt-quatre heures; la moyenne des températures que nous avons relevées est de 20°1.

2° La Source Dufau est située à proximité de l'Etablissement thermal. Elle coule dans le jardin d'une maison particulière et on y accède par un long escalier assez pittoresque. L'emplacement exact du griffon est ignoré; on voit seulement sortir d'une maçonnerie un mince tuyau métallique amenant l'eau à un robinet extérieur distant de 2 à 3 mètres; elle débite 95 hectolitres par vingt-quatre heures; nous avons trouvé comme température 20 degrés. L'analyse de l'eau a été faite par Ad. Carnot.

3° La Source Fabas a été utilisée jusqu'à ces dernières années à une buvette de l'Etablissement des Dames. Elle est constituée par un filet plus froid que François isola lorsqu'il effectua le captage de la source principale. Son griffon a été muré dans un massif de maçonnerie, et depuis quelques années on ne peut obtenir l'eau que par aspiration. En outre, le tuyau d'adduction traversant les réservoirs des Dames, nos mesures d'août et décembre 1931, prises à l'extrémité de ce tuyau, mentionnent une température moyenne de 30°6. En réalité, les réservoirs étant vides, la température trouvée n'est plus que de 22°7. Nous n'avons pas retrouvé d'analyse de cette eau.

4° La Source des Dames a un débit de 1.430 hectolitres. La température au griffon est de 34°4 pendant l'été. Elle est exploitée dans l'Etablissement qui porte son nom.

L'Etablissement des Dames est situé en direction nord-sud parallèlement à la route; la façade est un portique que soutiennent des colonnes de marbre gris. Le côté opposé est bâti en terrasse et domine la gorge d'environ 80 mètres. Cette terrasse, couverte par une verrière, forme le hall central où on accède par un escalier en marbre gris qui descend de la route. Dans ce hall, se trouve un péristyle sur lequel s'ouvrent de nombreuses portes de cabines.

Si, tournant le dos au Gave, nous nous dirigeons de gauche à droite, en faisant le tour du hall, nous trouvons : le salon, les cabines de 1 à 8, l'entrée, les cabines de 9 à 16, un petit couloir, les bureaux. Devant les cabines 5 et 12 sont placées face à face les buvettes Fabas et des Dames. En outre, les cabines de 1 à 4 et de 13 à 16 sont précédées de déshabilloirs. Dans le petit couloir se trouve l'entrée de la chaufferie et des dépendances; à son extrémité, on peut tourner à droite et prendre l'escalier qui mène à l'étage inférieur ou bien entrer à gauche dans un grand couloir où sont situées les cabines de 17 à 22; c'est à côté de cette dernière qu'est placée la porte d'accès au griffon et aux réservoirs; les cabines sont éclairées par un jour percé dans le plafond. Dans

le sous-sol sont installées les douches ascendantes; la grande douche, dont le robinet à trois voies permet d'obtenir de l'eau minérale, de l'eau naturelle froide ou chaude ou un mélange des trois à volonté; il y a aussi un certain nombre de cabines présentant la même disposition. Le sous-sol était éclairé par un grand espace carré ouvert au milieu du hall et entouré d'une balustrade; depuis les récents travaux, cette dernière a été enlevée et un dallage s'étend sur tout le hall, le sous-sol étant éclairé électriquement. L'escalier intérieur a été déplacé et rapporté sur l'emplacement des bureaux qui, eux-mêmes, sont à l'extrémité est du grand couloir intérieur, que nous avons signalé. Le petit couloir a disparu et c'est à l'endroit où il débouchait, près de l'ancien escalier, qu'est percée la porte faisant communiquer les anciens Thermes avec la partie nouvelle.

Cette partie neuve est située sous l'ancienne placette attenant aux Thermes, qui est devenue de ce fait une magnifique terrasse cimentée. Elle comprend deux étages comportant chacun dix cabines éclairées par une large baie vitrée, placée au-dessus de la baignoire et donnant sur la Gorge. En face des cabines, et de l'autre côté du couloir, sont construits les déshabilleurs, à raison de deux par cabine, afin de permettre plus de rapidité dans l'utilisation des baignoires. La chaufferie et ses dépendances sont placées à l'extrémité du nouveau bâtiment du côté du rocher; elles permettent l'accès facile du nouveau réservoir.

Les réservoirs sont maintenant au nombre de quatre; les trois anciens sont sous la route devant les Thermes; le griffon étant situé sous la terrasse de la maison faisant face à l'Établissement. Le quatrième est dans la partie ouest de la nouvelle construction (voir plan ci-joint).

Au moment du captage du griffon, on construisit le petit réservoir R_1 d'une contenance d'environ 8 mètres cubes; c'est le seul qui reçoive directement l'eau du griffon; elle arrive au centre de sa partie inférieure par un tuyau métallique non isolé de 5 mètres à 6 mètres de long. Ce réservoir se révéla

bientôt insuffisant; on en bâtit un deuxième R_2 , de contenance d'environ 25 mètres cubes. Ce dernier situé entre R_1 et le griffon n'était séparé de la roche en place que par un étroit couloir circulaire; il recevait l'eau par un trop-plein de R_1 ; mais, par la suite, on établit à leur base une communication. Enfin, plus récemment, le couloir lui-même fut fermé à son extrémité voisine du griffon et transformé en un bassin d'environ 16 mètres cubes, communiquant par le bas avec R_2 .

L'Etablissement dispose donc de trois bassins d'une contenance totale de 49 à 50 mètres cubes; mais la disposition défectueuse de ces bassins provoque une chute de température qui va en augmentant des réservoirs R_1 à R_3 . Elle se trouve en outre favorisée par le passage, dans la partie supérieure de R_2 , d'un énorme tuyau métallique à eau froide. Jusqu'au moment où les récents travaux furent entrepris, l'accès du griffon était rendu difficile par un enchevêtrement de tuyaux métalliques, dont un bon nombre ne présentait aucun caractère d'utilité. Le réservoir neuf R_4 reçoit directement l'eau du griffon par l'intermédiaire d'un tuyau de grès; l'ensemble est calorifugé. Pour permettre l'écoulement normal de l'eau du griffon, R_4 a dû être construit de telle manière que sa base se trouve à un niveau légèrement inférieur à celui des baignoires du deuxième étage; aussi, afin de permettre l'alimentation de ces dernières, on l'a divisé en deux parties r_1 et r_2 : r_1 , plus petit, reçoit directement l'eau du griffon et, étant continuellement plein, peut alimenter les cabines du deuxième étage; r_2 fournit l'eau aux baignoires du premier; il reçoit le trop-plein de r_1 par l'intermédiaire d'un tuyau qui, partant du sommet de r_1 , débouche à sa base afin que tout brassage de l'eau soit évité.

Cette nouvelle installation ne sera utilisée qu'à partir de la saison d'été 1932. Les anciennes cabines reçoivent l'eau des réservoirs R_1 et R_2 par deux robinets distincts; nous venons de voir comment R_4 alimentait les cabines nouvelles.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE PREMIER

1. D^r LECORCHE. — Les eaux de Saint-Sauveur, 1865, p. de 1 à 6.
Librairie Adrien Delahaye.
 2. LOMET. — Mémoire sur les eaux minérales et les monuments
thermaux des Pyrénées, an III de la République.
p. 63. Vatar, imp. du Comité du Salut Public.
 3. CAREZ. — La géologie des Pyrénées françaises, fasc. II, feuilles
de Tarbes et Luz, p. 1115-1116-1117. Paris, Imprimerie Nationale, 1909.
-

CHAPITRE II

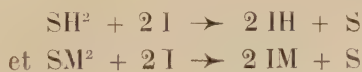
GENERALITES SUR LES EAUX SULFUREUSES

C'est le degré sulfhydrométrique qui permet de caractériser les eaux sulfureuses; il représente en centigrammes la quantité d'iode absorbée par un litre de ces eaux.

La sulfhydrométrie fut utilisée pour la première fois par Dupasquier en 1839 [1]. Ce dernier établit que l'iode réagissant sur l'acide sulfhydrique et ses sels déplace une quantité de soufre correspondante à celle de l'iode employé. Il utilise une solution alcoolique d'iode qui lui sert à doser directement le soufre en présence d'empois d'amidon.

Fontan, en 1853 [2], après communication par Dupasquier de sa nouvelle méthode, comprend l'intérêt qu'elle présente, mais s'aperçoit vite des sources d'erreur qu'elle comporte.

La solution alcoolique d'iode dose bien le soufre de l'acide sulfhydrique et de ses sels suivant les réactions :



mais réagit en même temps sur les thiosulfates résultant de leur oxydation.



En outre, au-dessus de 20 degrés, ces réactions sont modifiées par suite de la solubilisation partielle de l'iodure d'amidon qui retarde le virage : l'erreur peut atteindre 1/3 à 70 degrés.

Enfin, Fontan signale que l'alcalinité des eaux peut avoir des inconvénients, mais il ne les juge pas assez importants pour qu'on doive s'y arrêter.

Filhol [3] remplace la solution alcoolique d'iode peu stable par une solution aqueuse où l'iode est dissous « à la faveur » de l'iodure de potassium. Il remarque aussi que la quantité d'iode qu'on doit ajouter est plus grande que celle qui est nécessaire à la décomposition des sulfures. Par ses expériences sur des eaux artificielles contenant un silicate et un carbonate alcalins, il démontre que la présence de ces sels produit une cause d'erreur en excès. Cette erreur est supprimée en traitant l'eau par le chlorure de baryum.

Par la suite, de nombreux auteurs ont indiqué des méthodes de séparation de l'acide sulfhydrique et de ses différents composés.

Armand Gautier, en 1901 [4], entraîne l'hydrogène sulfuré libre par distillation dans le vide et libère les autres composés par action du gaz carbonique.

M. Touplain [5], en 1922, après M. Diénert [6], en 1912, signale aussi une technique de dosage de l'hydrogène sulfuré libre et semi-combiné, du soufre des mono et des polysulfures et du soufre libre par entraînement de l'acide sulfhydrique libre par l'hydrogène : il libère l'hydrogène sulfuré des sulfhydrates par le sulfate de manganèse qui permettra de doser le soufre des sulfures à l'état de sulfure de manganèse.

Nous avons préféré les méthodes suivies par l'Institut d'Hydrologie dans l'analyse des eaux de Caunterets [7]. Nous savons que, vu les faibles concentrations des sels dissous dans les eaux sulfureuses, ces derniers s'y trouvent dissociés, et si nous reprenons la réaction de Béchamp [8], on a bien :



puis le sulfhydrate à son tour libère l'acide et l'alcali :



Aussi, avons-nous simplement déterminé :

- 1° le degré sulphydrométrique;
- 2° le degré sulphydrométrique de l'eau désulfurée;
- 3° le soufre total.

Nous montrerons plus loin comment les résultats obtenus permettent de calculer successivement les quantités relatives de soufre des sulfures, des thiosulfates et des sulfates. Nous omettons volontairement les sulfites, dont la présence, comme le mentionne déjà Lecocq [9] en 1864, n'a jamais été signalée dans les eaux sulfureuses.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

1. DUPASQUIER. — Compte rendu de l'Académie des Sciences, 1839.
 2. FONTAN. — Recherches sur les eaux minérales, 1833, p. 135 à 139.
 3. FILHOL. — Des eaux minérales des Pyrénées, 1833, p. 100-104.
 4. A. GAUTIER. — Compte rendu de l'Académie des Sciences, t. 132, 1901, p. 519-522.
 5. TOUPLAIN. — Analyse générale des eaux, p. 105-114, 1922, Ch. Béranger, édit., Paris.
 6. DIÉNERT. — Eaux douces et eaux minérales, p. 110-113, 1912.
 7. — *Annales de l'Institut d'hydrologie et de climatologie*, 1927, Analyse des eaux minérales de Cauterets, t. I, p. 84.
 8. BECHAMP (cité par FILHOL). — Bulletin de la Société des Sciences physiques et naturelles de Toulouse, t. VII, 1888.
— (cité par ASTRUC). — Les eaux sulfurées sodiques. *Bulletin de la Société médicale et biologique de Montpellier*, 1927, VIII.
 9. LECOCQ. — Les eaux minérales considérées dans leurs rapports avec la chimie et la géologie, 1864, p. 66, éd. Rotschild, Paris.
-

CHAPITRE III

DETERMINATION DU DEGRÉ SULFHYDROMETRIQUE

Causes d'erreurs. — Techniques.

I. — Causes d'erreurs.

Dans l'historique du degré sulfhydrométrique, nous avons relevé différentes causes d'erreurs envisagées par les auteurs dans la détermination de ce degré.

Nous en retiendrons quatre, dues :

- 1° aux diverses altérations que peut subir l'eau;
- 2° à l'influence de la température au moment du titrage;
- 3° à la présence de sels, tels que les silicates et carbonates;
- 4° à la présence de matières organiques.

1° *Altérations que peut subir l'eau.* — Il y a longtemps que différents auteurs ont montré l'instabilité des solutions sulfureuses. Béchamp [1], Roze [2] et Pelouze [3], Favre et Silbermann [4], puis Berthelot [5], par la mesure des chaleurs dégagées, concluent à la décomposition par l'eau du sulfure en sulfhydrate et alcali libre. Le sulfhydrate lui-même ne saurait être regardé comme terme définitif d'équilibre, car « l'action de l'eau tend à le décomposer à son tour en alcali et acide libre ».

A l'air, dans certains cas, l'eau devient jaune en contractant une odeur sulfurée plus prononcée indiquant la présence de polysulfures [6]. Les sulfures s'oxydent plus ou moins rapidement en donnant des thiosulfates et des sulfates.

Le gaz carbonique agit aussi sur les eaux sulfureuses [7] par déplacement de l'hydrogène sulfuré et formation de carbonates.

La lumière décompose peu à peu les sulfures. Lefort [8] admettait qu'elle n'apportait aucun changement au degré sulfhydrométrique. M. P. Cazaux [9], étudiant l'influence de la lumière à l'abri de l'air, conclut différemment. La proportion de sulfure diminue ainsi que celle de thiosulfate.

C'est en tenant compte de ces causes d'erreurs que nous avons fait nos analyses.

C'est au griffon même que devraient être effectuées les déterminations; mais, en pratique, un certain temps sépare les prélèvements du titrage, surtout quand l'abord du griffon n'est pas facilement accessible comme c'est le cas à Saint-Sauveur, pour la Source des Dames. Aussi, avons-nous soigneusement noté ce laps de temps.

En outre, pour éviter l'action de l'air et de la lumière, nous avons recueilli l'eau dans des bouteilles en verre noir bien pleines et hermétiquement bouchées.

2° Causes d'erreurs dues à l'influence de la température au moment du titrage. — Comme nous l'avons déjà signalé, c'est Fontan [10] qui, le premier, a remarqué l'importance de la température au moment du dosage. Pour lui, l'erreur constatée est due à la solubilité partielle de l'iodure d'amidon retardant la fin de la réaction. Au-dessus de 20 degrés, l'erreur va en augmentant et peut atteindre $\frac{1}{3}$ vers 70 degrés.

En fait, la coloration bleue est due à une solution solide d'iode dans une émulsion aqueuse d'amidon. Il y a d'autant plus d'iode utilisé que la température est plus élevée.

Simair [11], ayant étudié le phénomène, a établi une table des quantités d'iode absorbées par l'amidon à différentes températures. Pour cela, il mettait de l'empois d'amidon dans de l'eau distillée, portée à une température déterminée. Il y versait une solution d'iode jusqu'à coloration bleue et notait le nombre de centimètres cubes de solution utilisée. Il recom-

mençait ensuite l'opération en faisant varier la température de l'eau distillée.

Dans le cas des eaux sulfureuses, cette correction ne suffit pas [11 bis]; d'autres phénomènes interviennent. En effet, Filhol [12] a constaté que le degré sulfhydrométrique augmente avec la température de l'eau et il explique ce fait :

1° par l'action des carbonates ou silicates qui serait moins forte à basse température;

2° par l'oxydation des sulfures transformés en sullates par l'iode à température élevée.

C'est pourquoi nous avons toujours noté la température de l'eau au moment de la détermination du degré sulfhydrométrique, des erreurs et des divergences dans les résultats pouvant demeurer inexpliquées si l'on ne tient pas compte de ce facteur.

3° *Causes d'erreurs dues à la présence de carbonates et silicates alcalins.* — Nous avons dit qu'elles ont été signalées par Filhol [12] traitant deux solutions contenant : l'une, du sulfure de sodium et du carbonate de sodium; l'autre, du silicate et du sulfure. Filhol montra que la quantité d'iode nécessaire dans ces deux cas était plus élevée que si la solution n'avait contenu que du sulfure; après traitement par le chlorure de baryum qui précipite ces sels, le dosage se fait normalement.

Pour Fontan [13], cette source d'erreurs est assez peu considérable pour qu'on ne doive pas s'y arrêter.

Jacquot et Willm admettent que l'alcalinité de l'eau indépendante de celle du sulfure ne paraît pas avoir l'importance qu'on lui a attribuée.

Cependant, de nos essais, il ressort que la différence entre le degré sulfhydrométrique direct et celui obtenu avec l'eau traitée par le chlorure de baryum, tout en étant assez variable, mérite d'être prise en considération.

Différents auteurs ayant étudié les eaux de Saint-Sauveur ont envisagé, les uns le degré sulfhydrométrique direct, d'au-

tres le degré sulfhydrométrique de l'eau traitée par le chlorure de baryum; aussi avons-nous toujours donné les deux résultats.

4° *Causes d'erreurs dues à la présence de matières organiques.* — Elles peuvent être importantes pour certaines eaux sulfureuses qui contiennent en grande quantité de la « barégine dissoute ». Elles avaient été signalées à Dupasquier dès la publication de sa méthode [14], mais il ne semble pas qu'une correction puisse y être apportée. Cependant, la sulfhydrométrie demeure une méthode de dosage pratique et commode.

II. — Techniques employées.

Nous avons employé dans nos déterminations une solution d'iode N/50 et une solution correspondante de thiosulfate de sodium. L'équivalence de ces solutions était journellement contrôlée. Le titre exact de la solution de thiosulfate était vérifié selon la technique indiquée par Treadwell [15] comme suit :

Dans un erlenmeyer, on met 10 cc. de solution de dichromate de potassium N/50; on ajoute 6 cc. d'une solution d'iodure de potassium à 10 p. 100 et 1 cc. environ d'acide chlorhydrique pur. On dilue avec 50 cc. d'eau distillée bouillie. On verse ensuite, goutte à goutte, la solution N/50 de thiosulfate. Vers la fin de la réaction, c'est-à-dire quand le liquide est presque décoloré, on ajoute de l'empois d'amidon qui donne une coloration bleue. On continue à verser du thiosulfate jusqu'au virage du bleu au vert clair; d'où nécessité d'une dilution suffisante pour pouvoir observer le virage avec netteté.

La quantité de thiosulfate employée correspond à 25 mg. 4 d'iode libérés de l'iodure de potassium par le dichromate de potassium. On en déduit le titre du thiosulfate.

La solution d'iode était titrée à partir de la solution de thiosulfate de la manière suivante :

A 10 cc. de la solution d'iode, on ajoute 50 cc. environ d'eau distillée, puis, goutte à goutte, la solution de thio-sulfate, en ajoutant vers la fin de la réaction un peu d'empois d'amidon.

L'empois d'amidon était préparé en faisant bouillir un gramme d'amidon soluble dans 100 cc. d'eau, et en filtrant bouillant : la solution d'amidon devant être toujours claire et limpide était renouvelée fréquemment.

Dans la pratique, si les solutions ne correspondent pas au titre voulu, au lieu de les y ramener, il suffit d'indiquer sur le flacon le titre trouvé; un calcul fort simple donne le degré cherché.

*
**

Nous savons que Filhol avait transformé la solution alcoolique initiale de Dupasquier en solution aqueuse iodo-iodurée, mais les techniques utilisées ont beaucoup varié suivant les auteurs.

Willm [16] préfère verser l'eau à analyser dans une quantité connue d'iode, en présence d'empois d'amidon.

Jadin et Astruc [17] ajoutent à une quantité mesurée de solution d'iode un volume connu d'eau minérale suffisant pour décolorer l'empois d'amidon ajouté. La coloration bleue était rétablie par addition goutte à goutte de la solution titrée d'iode.

Meynadier [18] prend un volume déterminé d'eau dans lequel il verse goutte à goutte la solution d'iode jusqu'à virage au bleu de l'amidon.

Touplain [19], Desgrez, Bierry et Lescœur [20], à l'encontre des précédents, utilisent l'eau traitée au préalable par le chlorure de baryum. Dans cette eau additionnée d'une quantité connue de solution d'iode, on verse une solution de thiosulfate pour titrer l'iode en excès.

Voici quels sont les modes opératoires que nous avons utilisés pour la détermination du degré sulphydrométrique.

a) DEGRÉ SULFHYDROMÉTRIQUE DIRECT.

A 10 cc. de solution N/50 d'iode, exactement mesurés, on ajoute 100 cc. d'eau sulfureuse et 2 cc. de solution normale d'acide acétique qui déplace l'hydrogène sulfuré des sulfures. Une partie de l'iode ayant réagi, on titre l'excédent en versant goutte à goutte, avec une burette de Schelbach, la solution N/50 de thiosulfate de sodium en présence d'empois d'amidon ajouté seulement à l'approche de la décoloration. On a soin de noter le temps qui s'écoule entre le moment du prélèvement et celui du dosage, ainsi que la température au moment du virage. Si on appelle n le nombre de centimètres cubes de thiosulfate, le degré sulfhydrométrique sera donné par :

$$(10 - n) \times 2,54.$$

b) DEGRÉ SULFHYDROMÉTRIQUE DE L'EAU TRAITÉE
PAR LE CHLORURE DE BARYUM.

Nous avons adopté la technique indiquée par M. Touplain [21].

Dans une fiole jaugée, on mesure 200 cc. d'eau; on ajoute 4 cc. d'une solution à 10 p. 100 de chlorure de baryum; on bouche le ballon avec un bouchon de liège; on le retourne plusieurs fois pour bien mélanger les liquides; on laisse au repos dans l'obscurité une demi-heure au moins, afin de rassembler autant que possible le précipité au fond du ballon.

Dans un ballon jaugé à deux traits (100-110 cc.), on place 10 cc. de solution d'iode N/50. On filtre l'eau qui a été précipitée par le chlorure de baryum en faisant tomber le liquide filtré dans la solution d'iode précédente jusqu'à affleurement au trait de jauge 110. Continuant la filtration dans une autre fiole, on prélève 2 cc. de liquide filtré et on les ajoute dans le ballon 100-110 cc., soit 102 cc. de liquide filtré ou 100 cc. d'eau ajoutés aux 10 cc. d'iode.

On verse le contenu du ballon jaugé (100-110) dans une fiole de 250 cc. environ. On ajoute 2 cc. d'acide acétique pur

cristallisable pour transformer le soufre des sulfures en hydrogène sulfuré. On titre l'excès d'iode au moyen d'une solution N/50 de thiosulfate de sodium en ajoutant seulement vers la fin de la réaction 1 cc. d'empois d'amidon bien clair. On a soin de noter la température du mélange au moment du virage ainsi que le temps écoulé entre le prélèvement et le dosage.

Si on appelle n' le nombre de centicubes de thiosulfates, le degré sulfhydrométrique sera donné par :

$$(10 - n') \times 2,54.$$

*
* *

Supposons que dans le titrage du thiosulfate de sodium par le dichromate de potassium, 1 cc. ne corresponde qu'à 2 mg. 442 d'iode : s'il faut 9 cc. 6 pour décolorer 10 cc. de notre solution d'iode en présence d'empois d'amidon, les 10 cc. d'iode ajoutés à 100 cc. d'eau contiennent :

$$2,442 \times 9,6 = 23 \text{ mg. } 443 \text{ d'iode.}$$

S'il faut 5 cc. 9 de thiosulfate pour saturer l'iode en excès, cet excès est de :

$$2,442 \times 5,9 = 14 \text{ mg. } 407.$$

L'eau a donc absorbé :

$$23,443 - 14,407 = 9 \text{ mg. } 036.$$

Le degré sulfhydrométrique sera égal à 9.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

1. BÉCHAMP. — *Annales de chimie et de physique*, t. XIV, 4^e série, cité par Filhol, *loc. cit.*
2. ROZE. — *Journal de chimie et de pharmacie*, cité par Filhol, *loc. cit.*
3. PELOUZE. — *Annales de chimie et de physique*, 4^e série, t. VII.
4. FAVRE et SILBERMANN. — *Annales de chimie et de physique*, t. XXXIX, 3^e série.
5. BERTHELOT. — *Annales de chimie et de physique*, t. XXIV, 4^e série.
6. JACQUOT et WILLM. — *Les eaux minérales de la France*, 1894, p. 84, Baudry et C^{ie}, édit.
7. FILHOL. — *Bulletin de la Société des sciences physiques et naturelles de Toulouse*, t. VII, 1888, p. 207.
8. LEFORT. — *Annales de la Société d'Hydrologie médicale de Paris*, 1862, 1863, t. IX, p. 306, 317.
9. Pierre CAZAUX. — *Contribution à l'étude du soufre dans les eaux de Barèges*. Thèse Doctorat en pharmacie, Bordeaux, 1928, p. 17, Cadoret, impr., Bordeaux.
10. FONTAN. — *Loc. cit.*, p. 135-139.
11. SIMAIR. — *Archives de médecine et pharmacie militaire*, t. XII, 1888, p. 136-138.
- 11 bis. P. CAZAUX. — *Loc. cit.*, p. 19-21.
12. FILHOL. — *Loc. cit.*, p. 111.
13. FONTAN. — *Loc. cit.*, 1853, p. 137.
14. D^r DUHOURCAU. — *La sulfurométrie appliquée aux sources de Cauterets*, 1876, p. 14. Delahaye, édit.
15. TREADWELL. — *Chimie analytique*, t. II, p. 606, 1912.
16. JACQUOT et WILMM. — *Loc. cit.*, p. 78.

17. JADIN et ASTRUC. — Précis d'hydrologie, de géologie, de minéralogie, p. 218-219, 1920. Maloine, édit.
 18. MEYNADIER. — Les eaux chlorosulfurées sodiques de Moulay-Yacoub, p. 66-67. Thèse Université de Paris (pharmacie), 1923.
 19. TOUPLAIN. — Analyse générale des eaux, 1922, p. 102.
 20. DESGREZ, BIERRY et LESCOEUR. — Contribution à l'étude des eaux sulfurées *Annales de l'Institut d'hydrologie et de climatologie*, t II, n° 4, p. 253 et 254.
 21. TOUPLAIN. — *Loc. cit.*, p. 104-105.
-

CHAPITRE IV

DOSAGE DES COMPOSES OXYGENES DU SOUFRE SOUFRE TOTAL

I. — Dosage des thiosulfates.

Nous savons que Fontan a signalé l'erreur due à la présence de thiosulfate dans la détermination du degré sulfhydrométrique.

En effet, l'iode réagit, non seulement sur les sulfures, mais aussi sur les thiosulfates. Il est facile de connaître la quantité d'iode absorbée par les thiosulfates seuls.

Pour cela, il suffit de désulfurer l'eau et de déterminer de nouveau le degré sulfhydrométrique. La quantité de thiosulfate qui a réagi est donnée par la formule :

$$\text{poids d'iode} \times 0,882.$$

DÉSULFURATION DE L'EAU. — Plusieurs procédés ont été employés pour éliminer les composés sulfurés. Filhol [1] utilisait l'acétate de zinc. Desgrez, Bierry et Lescœur [2], puis Barral [3], préférèrent le carbonate de cadmium fraîchement préparé. Trinquier [4] emploie la limaille d'argent. Willm [5] se sert de carbonate de plomb qu'il laisse en contact avec l'eau pendant plusieurs heures. Jadin et Astruc [6] font de même. Touplain conseille aussi le carbonate (ou le sulfate) de plomb, mais remarque qu'au bout d'une demi-heure la désulfuration est complète.

C'est ce procédé que nous avons retenu; voici comment nous avons opéré :

A 200 cc. d'eau, exactement mesurés, on ajoute, par petites portions, 1 à 2 grammes de carbonate de plomb. Il se forme un précipité noir de sulfure de plomb. Après chaque addition, on agite afin de bien mettre en contact. Lorsque la dernière partie de carbonate de plomb donne un dépôt blanc, on ajoute 4 cc. de solution à 10 p. 100 de chlorure de baryum exactement mesurés pour éliminer les carbonates et silicates. On agite de nouveau et on laisse au repos pendant une demi-heure dans l'obscurité afin d'éviter l'action de la lumière.

Le liquide est filtré et recueilli dans un ballon jaugé de 100-110, contenant déjà 10 cc. de solution N/50 d'iode; après affleurement au trait 110, on ajoute encore 2 cc. de liquide filtré pour compenser la solution de chlorure de baryum ajoutée et avoir 100 cc. d'eau désulfurée. On verse le contenu du ballon dans une fiole d'Erlenmeyer où on opère le titrage par le thiosulfate comme il a déjà été indiqué.

II. — Dosage du soufre total.

Certains auteurs, Rosset [7] par exemple, ont appelé soufre total le soufre titrable par l'iode. Cette définition n'est pas exacte puisqu'il existe du soufre non décelable par ce réactif. Le soufre total doit comprendre tout le soufre des divers corps entrant dans la composition de l'eau étudiée.

Pour l'obtenir, nous l'amenons à l'état de sulfate par oxydation et nous le précipitons sous forme de sulfate de baryum.

En retranchant de ce soufre total le soufre des composés sulfureux et des thiosulfates, nous obtenons le soufre des sulfates.

a) OXYDATION. — Le chlore et le brome ont été employés comme oxydants. M. Touplain préconise l'emploi du brome pur. Trinquier a utilisé le chlore.

M. le Professeur Denigès [8] et M. le Professeur Barthe [9] conseillent le brome sous forme d'hypobromite de soude. Son emploi plus facile nous l'a fait préférer.

Voici comment nous avons procédé :

A 200 cc. d'eau sulfureuse exactement mesurés, on ajoute 10 cc. de lessive de soude et 30 cc. d'hypobromite fraîchement préparé suivant les indications de M. le Professeur Denigès (1 cc. de brome, 10 cc. de lessive des savonniers et 20 cc. d'eau distillée). On porte à l'ébullition et on verse une certaine quantité d'acide chlorhydrique dilué; les vapeurs de brome se dégagent; on continue l'ébullition et l'addition de petites quantités d'acide chlorhydrique jusqu'à coloration rouge. On ajoute alors un léger excès d'acide chlorhydrique et on laisse bouillir jusqu'à décoloration complète.

b) DOSAGE DE L'ACIDE SULFURIQUE. — Après refroidissement, la liqueur ainsi obtenue et contenant tout le soufre à l'état de sulfate est recueillie dans un flacon bien propre et soigneusement bouché pour être emportée au laboratoire où doit avoir lieu le dosage. Ce dernier est fait d'après la technique indiquée par M. le Professeur Denigès.

La liqueur est portée à l'ébullition dans un becher glass; on y ajoute un excès de solution bouillante de chlorure de baryum à 40 p. 100; on enlève du feu et on laisse reposer (nous avons toujours attendu plusieurs heures afin que tout le sulfate de baryte se dépose); on recueille le précipité sur un filtre sans cendre à feutrage serré (Schleicher et Schüll, n° 602); on lave à l'eau bouillante jusqu'à ce que les eaux de lavage ne donnent plus le moindre louche par le nitrate d'argent. Le filtre est alors desséché, puis calciné dans une capsule de platine tarée, après qu'on a pris soin de retirer la plus grande quantité possible de précipité adhérent. On ajoute ensuite le précipité recueilli aux cendres du filtre et le tout est porté au four à moufle. Si le résidu obtenu n'est pas complètement blanc, on ajoute après refroidissement quelques gouttes d'acide azotique sur les points bruns; on

calcine à nouveau. On pèse. Soit p le poids du précipité, déduction faite du poids des cendres du filtre. Le poids du soufre total par litre est donné par la formule :

$$p \times 0,6865.$$

Utilisation des résultats.

Nous avons donc le degré sulfhydrométrique direct D , le degré sulfhydrométrique de l'eau désulfurée D' et le soufre total ST . Ces trois résultats vont nous permettre de calculer les ions sulfhydrique, thiosulfurique et sulfurique.

1° L'ion S est donné par :

$$(D - D') \times 0,12598 = s.$$

2° L'ion S^2O^3 par ;

$$D' \times 0,882,$$

et le soufre correspondant par

$$D' \times 0,5039 = s'.$$

3° En retranchant $S + S'$ de ST , on a le soufre des sulfates :

$$ST - (s + s') = s'',$$

et l'ion SO^4 par :

$$s'' \times 3.$$

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV

1. FILHOL. — *Annales de la Société d'hydrologie médicale de Paris*, 1862-1863, t. IX, p. 359.
 2. DESGREZ, BIERRY et LESCOEUR. — *Annales de l'Institut d'hydrologie et de climatologie*, 1924, t. II, p. 234.
 3. BARRAL. — *Précis d'analyses chimiques quantitatives*, 1927, t. II, p. 137.
 4. TRINQUIER. — *Etude sur les eaux sulfureuses de Thuès-les-Bains*. Thèse Université de Montpellier (pharmacie), 1914, p. 33-34.
 5. JACQUOT et WILLM. — *Loc. cit.*, p. 78.
 6. JADIN et ASTRUC. — *Loc. cit.*, p. 218.
 7. ROSSET. — *Etude sur les eaux minérales ou réputées telles du département du Jura*. Thèse Université Lyon (pharmacie), 1909, p. 32-34.
 8. DENIGÈS. — *Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux*, 1890, p. 313-316.
 9. BARTHE. — *Journal de pharmacie et de chimie*, 1898, p. 533.
-

CHAPITRE V

RESULTATS ANALYTIQUES

Nous avons étudié les eaux de Saint-Sauveur durant trois périodes :

- en août 1931;
- en décembre 1931;
- en avril 1932.

Pour les sources Fabas et Dufau, qui ne sont utilisées qu'en boisson, nous avons étudié l'eau au robinet de la buvette, le griffon n'étant pas accessible. Pour la source de la Hountalade, nous avons fait les prélèvements au griffon, mais seulement pour les deux premières séries d'analyses. En avril 1932, ce dernier était noyé dans les eaux sauvages.

Pour la source des Dames, la plus importante, nous avons fait nos prélèvements :

- au griffon;
- aux réservoirs;
- aux points d'utilisation.

Cependant, au mois d'avril, nous n'avons pu analyser que l'eau du griffon, les réservoirs étant vidés en raison des travaux que nous avons signalés.

A chaque prélèvement, nous avons noté :

- 1° la température de l'eau, prise avec un thermomètre Baudin, à maxima, à enveloppe de verre et manchon de cuivre;
- 2° la température extérieure.

Dans la présentation en tableaux de nos résultats, nous adopterons les abréviations suivantes :

- T : température de l'eau au moment du prélèvement;
- t : température de l'eau au moment du dosage;
- t. ext. : température extérieure;
- temps : temps compris entre le prélèvement et le dosage.

Les baignoires recevant de l'eau de deux réservoirs, nous désignerons par R I le robinet correspondant au réservoir I et par R II le robinet correspondant au réservoir II.

Nous avons aussi noté la date des analyses.

TABLEAUX DES RESULTATS

SOURCE DES DAMES.

Degré sulfhydrométrique direct ou DS. D.

LIEU de PRÉLÈVEMENT	DATES	RÉSULTATS	OBSERVATIONS			
			T	t	t. ext.	temps.
Griffon	12- 8-1931	8°8	34°4	21°	19°	0 h. 50
	13- 8-1931	9°1	34°4	22°	23°	1 h.
	17- 8-1931	9°	34°4	21°2	19°1	1 h. 40
	18- 8-1931	8°9	34°4	22°2	23°2	1 h.
	20- 8-1931	8°8	34°4	22°	20°6	1 h. 40
	21- 8-1931	9°	34°4	22°5	21°	0 h. 20
	7-12-1931	9°2	34°2	15°	9°1	1 h.
	8-12-1931	9°2	34°2	15°	11°	1 h. 5
	9-12-1931	9°1	34°3	15°	13°	1 h. 5
	10-12-1931	9°	34°2	20°2	14°	0 h. 40
	11-12-1931	9°	34°2	21°1	13°7	0 h. 30
	12-12-1931	9°2	34°2	21°3	13°5	0 h. 25
	13-12-1931	9°1	34°2	19°1	12°	0 h. 30
	8- 4-1932	9°1	34°2	12°	12°2	1 h. 45
	9- 4-1932	9°1	34°3	12°2	12°7	1 h. 5
	10- 4-1932	9°2	34°3	16°	13°1	0 h. 45
	11- 4-1932	9°1	34°2	16°4	13°5	0 h. 45
	12- 4-1932	9°1	34°3	16°2	13°	0 h. 50
Réservoir I.....	12- 8-1931	8°8	34°3	21°	19°	0 h. 58
	18- 8-1931	8°9	34°2	22°2	23°2	1 h. 5
	7-12-1931	9°2	34°	15°	9°1	1 h. 5
	9-12-1931	9°	34°	15°	13°	1 h. 10
Réservoir II.....	12- 8-1931	8°1	33°6	21°	19°	1 h. 40
	18- 8-1931	7°9	33°4	22°2	23°2	1 h. 10
	7-12-1931	8°2	33°1	15°	9°1	1 h. 40
	9-12-1931	8°3	33°2	15°	13°	1 h. 45
Réservoir circulaire	12-12-1931	8°8	33°	20°	13°	0 h. 30

LIEU de PRÉLÈVEMENT.	DATES	RÉSULTATS	OBSERVATIONS			
			T	t	t. ext.	temps
Cabine N° 1.....	13- 8-1931	7°9	32°5	22°	23°	1 h. 5
	18- 8-1931					
	R. I.....	8°3	34°1	22°2	23°2	1 h. 15
	R. II.....	6°9	33°	22°2	23°2	1 h. 20
Cabine N° 15.....	9-12-1931					
	R. I.....	8°8	33°2	15°	13°	1 h. 20
	R. II.....	7°7	32°6	15°	13°	1 h. 25
Cabine N° 16.....	12- 8-1931					
	R. I.....	8°1	33°6	21°	19°	1 h. 20
	R. II.....	7°3	32°8	21°	19°	1 h. 25
	7-12-1931					
Douche ascendante..	R. I.....	8°5	33°3	15°	9°1	1 h. 15
	R. II.....	7°7	32°4	15°	9°1	1 h. 20
	20- 8-1931	8°4	32°3	22°	20°6	1 h. 15
	10-12-1931	8°6	30°8	20°2	14°	0 h. 35
Grande douche.....	17- 8-1931	6°	26°1	21°2	19°1	1 h. 20
	10-12-1931	8°7	31°	20°2	14°1	0 h. 30

SOURCE DES DAMES.

Degré de l'eau traitée par le chlorure de baryum ou DS BaCl₂.

LIEU de PRÉLÈVEMENT	DATES	RÉSULTATS	OBSERVATIONS	
			t	temps
Griffon	12- 8-1931	6°3	21°	0 h. 50
	13- 8-1931	6°4	22°	1 h.
	17- 8-1931	6°3	21°2	1 h. 10
	18- 8-1931	6°3	22°2	1 h.
	20- 8-1931	6°3	22°	1 h. 10
	21- 8-1931	6°4	21°5	0 h. 20
	7-12-1931	6°4	15°	1 h.
	8-12-1931	6°5	15°	1 h. 5
	9-12-1931	6°5	15°	1 h. 5
	10-12-1931	6°3	18°4	0 h. 40
	11-12-1931	6°4	19°2	0 h. 30
	12-12-1931	6°7	18°8	0 h. 25
	13-12-1931	6°5	18°	0 h. 30
	8- 4-1932	6°5	12°	1 h. 15
	9- 4-1932	6°4	12°2	1 h. 5
	10- 4-1932	6°6	14°3	0 h. 45
	11- 4-1932	6°4	14°8	0 h. 45
	12- 4-1932	6°5	14°	0 h. 50

SOURCE DES DAMES.

Degré de l'eau traitée par le carbonate de plomb
ou $\text{DS CO}^3 \text{ Pb}$.

LIEU de PRÉLÈVEMENT	DATES	RÉSULTATS	OBSERVATIONS	
			t	temps
Griffon	12- 8-1931	0°8	21°	0 h. 40
	13- 8-1931	0°8	22°	1 h.
	17- 8-1931	1°0	21°2	1 h. 10
	18- 8-1931	0°8	22°2	1 h.
	20- 8-1931	0°9	22°	1 h. 10
	21- 8-1931	1°1	21°3	0 h. 20
	7-12-1931	0°3	13°	1 h.
	8-12-1931	0°6	13°	1 h. 3
	9-12-1931	0°3	13°	1 h. 3
	10-12-1931	0°7	18°4	0 h. 40
	11-12-1931	0°3	19°2	0 h. 30
	12-12-1931	0°7	18°8	0 h. 25
	13-12-1931	0°3	18°	0 h. 30
	8- 4-1932	0°3	12°	1 h. 13
	9- 4-1932	0°3	12°2	1 h. 5
	10- 4-1932	0°3	14°3	0 h. 43
	11- 4-1932	0°3	14°8	0 h. 43
	12- 4-1932	0°3	14°	0 h. 50

SOURCE DES DAMES.

Soufre total.

LIEU de PRÉLÈVEMENT	DATES	RÉSULTATS	OBSERVATIONS
Griffon	12- 8-1931	16 mg. 2	
	13- 8-1931	13 mg. 9	
	17- 8-1931	13 mg. 9	
	18- 8-1931	16 mg. 1	
	20- 8-1931	13 mg. 8	
	21- 8-1931	16 mg. 1	
	7-12-1931	16 mg. 4	
	8-12-1931	16 mg. 3	
	9-12-1931	16 mg. 2	
	10-12-1931	16 mg. 3	
	11-12-1931	16 mg. 6	
	12-12-1931	16 mg. 7	
	13-12-1931	16 mg. 4	
	8- 4-1932	16 mg. 6	
	9- 4-1932	16 mg. 3	
	10- 4-1932	16 mg. 4	
	11- 4-1932	16 mg. 2	
	12- 4-1932	16 mg. 3	

SOURCE FABAS.

DÉTERMINATION du	DATES	RÉSULTATS	OBSERVATIONS			
			T	t	t. ext	temps
Degré sulfhydromé- trique direct.....	12- 8-1931	8°6	30°2	20°7	23°2	1 h.
	14- 8-1931	8°4	30°9	20°9	22°	1 h. 10
	17- 8-1931	8°5	31°4	21°2	23°1	1 h. 30
	8-12-1931	8°9	30°8	15°	11°	0 h. 45
	14-12-1931	9°	30°2	14°6	9°9	1 h.
	8- 4-1932	9°2	22°6	14°	9°7	1 h.
Degré de l'eau trai- tée par Bac12....	11- 4-1932	9°4	22°8	18°	10°	0 h. 40
	12- 8-1931	6°2				
	14- 8-1931	6°				
	17- 8-1931	6°4				
	8-12-1931	6°2				
	14-12-1931	6°4				
Degré de l'eau trai- tée par CO ³ Pb..	8- 4-1932	6°3				
	11- 4-1932	6°3				
	12- 8-1931	0°3				
	14- 8-1931	0°4				
	17- 8-1931	0°2				
	8-12-1931	0°3				
Soufre total.....	14-12-1931	0°3				
	8- 4-1932	0°4				
	11- 4-1932	0°5				
	12- 8-1931	13 mg. 4				
	14- 8-1931	13 mg. 8				
	17- 8-1931	13 mg. 6				
	8-12-1931	12 mg. 9				
	14-12-1931	13 mg. 6				
	8- 4-1932	13 mg. 8				
	11- 4-1932	13 mg. 7				

SOURCE DUFAU.

DÉTERMINATION du	DATES	RÉSULTATS	OBSERVATIONS			
			T	t	t. ext.	temps
Degré sulfhydromé- trique direct.....	14- 8-1931	8°5	20°7	20°8	20°	1 h. 13
	17- 8-1931	8°1	20°1	20°	19°9	1 h. 33
	9-12-1931	9°2	20°	15°	10°	0 h. 43
	14-12-1931	9°1	19°7	14°4	9°7	1 h. 5
	8- 4-1932	8°9	19°8	13°8	9°1	0 h. 43
Degré de l'eau trai- tée par Bac12...	10- 4-1932	9°2	19°9	12°	9°4	1 h. 13
	14- 8-1931	5°8				
	17- 8-1931	5°5				
	9-12-1931	6°3				
	14-12-1931	6°1				
Degré de l'eau trai- tée par CO3 Pb..	8- 4-1932	5°8				
	10- 4-1932	5°9				
	14- 8-1931	0°2				
	17- 8-1931	0°5				
	9-12-1931	0°2				
Soufre total.....	14-12-1931	0°3				
	8- 4-1932	0°2				
	10- 4-1932	0°2				
	14- 8-1931	13 mg.				
	17- 8-1931	13 mg. 7				
	9-12-1931	13 mg. 4				
	14-12-1931	13 mg. 4				
	8- 4-1932	12 mg. 9				
	10- 4-1932	13 mg. 2				

SOURCE DE LA HOUNTALADE.

DÉTERMINATION du	DATES	RÉSULTATS	OBSERVATIONS			
			T	t	t. ext.	temps
Degré sulfhydromé- trique direct.....	18- 8-1931	7°5	20°2	19°8	19°1	0 h. 40
	21- 8-1931	7°7	20°3	20°	20°	0 h. 33
	13-12-1931	7°9	20°	15°	11°	0 h. 30
	14-12-1931	7°8	19°9	13°8	10°	0 h. 53
Degré de l'eau trai- tée par Bac12....	18- 8-1931	5°4				
	21- 8-1931	5°5				
	13-12-1931	5°6				
	14-12-1931	5°5				
Degré de l'eau trai- tée par CO ₃ Pb..	18- 8-1931	0°2				
	21- 8-1931	0°3				
	13-12-1931	0°15				
	14-12-1931	0°2				
Soufre total.....	18- 8-1931	13 mg. 4				
	21- 8-1931	13 mg. 3				
	13-12-1931	13 mg. 2				
	14-12-1931	13 mg. 8				

CHAPITRE VI

EXAMEN ET DISCUSSION DES RESULTATS

Les eaux de Saint-Sauveur ont été plusieurs fois étudiées.

La source des Dames a été analysée par Longchamp, Filhol, Willm. La source de la Hountalade par Filhol, Willm et Byasson. La source Dufau par Carnot. La source Fabas paraît avoir été ignorée.

D'après la bibliographie que nous avons faite, il semble que nous avons été le premier à étudier ces eaux en hiver.

Les résultats obtenus par ces auteurs ont été présentés de manières diverses. Aussi avons-nous été amené à exprimer leurs résultats ainsi que les nôtres en ions sulfhydrique (S), thiosulfurique (S^2O^3) et sulfurique (SO^4) afin de mieux les comparer.

I. — Degré sulfhydrométrique direct et degré sulfhydrométrique de l'eau traitée par le chlorure de baryum.

La différence entre ces deux degrés, considérée comme négligeable par Fontan et Willm, ressort comme assez importante de l'examen de nos résultats.

A Dufau, elle atteint 2°9; aux Dames, 2°6; à Fabas, 2°6; à la Hountalade, 2°2. Cependant, comme le fait remarquer Willm [1], l'alcalinite restant la même après désulfuration, l'erreur porte sur le thiosulfate et non sur le sulfure.

II. — Degré sulfhydrométrique direct ($S + S^2O^3$).

a) Nous avons fait la moyenne des degrés sulfhydrométriques. Cette moyenne est légèrement plus faible en août qu'en

décembre et avril. Pour la source des Dames, elle est de 8°9 en août contre 9°1 aux deux autres périodes. Cette différence peut venir de ce qu'en pleine saison, l'écoulement continu des réservoirs entraîne au griffon un léger brassage de l'eau. Nos analyses du mois d'août ayant été faites pendant une période pluvieuse, alors qu'en décembre et avril le temps avait été sec, nous avons pensé qu'une légère infiltration pourrait se produire, ce que laisserait d'ailleurs supposer la diminution de la teneur en soufre total. Cependant, la température est supérieure de deux dixièmes de degré à celles trouvées plus tard.

b) Comparons maintenant entre eux les degrés sulfhydrométriques trouvés au griffon, aux réservoirs et aux points d'utilisation.

1° Les degrés trouvés au réservoir I sont identiques à ceux du griffon, malgré une chute de température de 0°2. Mais avec le passage du réservoir I au réservoir II, on constate en même temps qu'une diminution de température de 0°6 une baisse moyenne de sulfuration de 9,3 p. 100.

Nous avons cherché à quoi pouvait tenir une si grande différence entre deux réservoirs communicants et voisins. Elle est due en grande partie sans doute au refroidissement continu provoqué par le passage d'un tuyau à eau froide naturelle venant de l'extérieur et traversant toute la partie supérieure du réservoir II. En outre, ce réservoir, qui ne peut se remplir qu'aux deux tiers par suite de la présence de déversoirs, présente une plus grande surface de refroidissement et de contact avec l'air que le réservoir I plus petit.

2° Des réservoirs aux points d'utilisation, nous enregistrons une nouvelle baisse de sulfuration. En outre, après ce que nous avons dit au paragraphe précédent, nous ne sommes pas étonné que les cabines recevant de l'eau de chacun des réservoirs présentent de grandes différences de sulfuration et de température, suivant qu'on s'adresse à l'un ou à l'autre des robinets.

Prenons, par exemple, la cabine 16 (placée à l'extrémité d'une canalisation); le 12 août 1931, elle présente au robinet R I une chute de sulfuration de 7,9 p. 100 pour une différence de température de 0°8; au robinet R II, une chute de sulfuration de 7,4 p. 100 pour une baisse de température de 1 degré; ce qui donne depuis le griffon une chute de sulfuration de 14,7 p. 100.

Par contre, la cabine n° 1, placée aussi à l'extrémité d'une canalisation, donne le 18 août 1931, une température à peine inférieure de trois dixièmes de degré à celle du griffon et une baisse de sulfuration entre le griffon et le robinet R I égale à 4,5 p. 100. Ceci s'explique par le fait que les réservoirs étant à peu près vides, l'eau du griffon n'y séjournait pas.

Comme toutes les eaux sulfureuses, les eaux de Saint-Sauveur sont donc instables; cependant, c'est aux mauvaises conditions de conservation de ces eaux dues à l'installation défectueuse des réservoirs et au brassage que ces eaux subissent qu'est due en partie cette instabilité.

Des faits semblables ont été montrés pour la station voisine de Barèges par M. Massy [2].

Sans être aussi affirmatif que le Docteur Porcheron [3], qui les cite comme ne s'altérant nullement au transport, nous admettons avec Filhol qu'elles paraissent plus stables que beaucoup d'autres. L'agitation à l'air produit une oxydation importante, mais celle-ci est favorisée par la mauvaise installation des tuyaux métalliques non calorifugés qui entraînent de grosses pertes de chaleur.

Remarquons par ailleurs que le degré sulfhydrométrique déterminé le 17 août 1931 à la grande douche a été faussé par la présence d'eau naturelle due au mauvais fonctionnement du robinet à trois voies.

ION THIOSULFURIQUE ($S^2 O^3$).

Longchamp (1852) et Filhol (1858) pour la source des Dames ne mentionnent pas la présence de thiosulfates. De même Carnot pour Dufau, et Filhol pour la Hountalade.

Jacquot et Willm en signalent aux Dames une quantité assez importante, et à la Hountalade des traces non dosables. Byasson en trouve aussi à la Hountalade. Mais ces divers auteurs omettent d'indiquer le lieu de leurs prélèvements, d'où difficulté de comparaison des résultats.

D'ailleurs, entre nos déterminations d'août d'une part, de décembre et avril d'autre part, il existe des écarts importants; de même entre les résultats de nos prédécesseurs et les nôtres.

Nous les rapportons ci-dessous pour la source des Dames.

	$S^2 O^3$
Longchamp (1852).....	Néant.
Filhol (1858).....	Néant.
Willm (1858).....	8 mg.
L'auteur (août 1931).....	7 mg. 9.
— (déc. 1931).....	4 mg. 5.
— (avril 1932).....	4 mg. 4.

La teneur en thiosulfate signalée par nous au mois d'août paraît comparable aux résultats obtenus par Willm. Il n'en est rien quand on se rappelle que Willm ne traitant pas l'eau par le chlorure de baryum, l'erreur en excès porte sur le thiosulfate.

Ces dissemblances sont d'autant plus regrettables que la détermination du soufre des thiosulfates joue un rôle important dans le calcul du soufre des sulfures et des sulfates, comme nous l'avons indiqué au chapitre IV.

ION SULFURIQUE (SO⁴).

Les variations dans le degré sulfhydrométrique de l'eau désulfurée entraînent encore des différences entre nos résultats et ceux des autres auteurs. Nous les donnons ci-dessous :

Longchamp (1832).....	25 mg. 8.
Filhol (1838).....	27 mg.
Willm (1838).....	27 mg. 6.
L'auteur (août 1931).....	14 mg. 1.
— (déc. 1931).....	18 mg. 6.
— (avril 1932).....	18 mg. 9.

SOUFRE TOTAL.

L'état d'instabilité du soufre, que nous avons étudié dans les chapitres précédents, donne à la détermination du soufre total une importance prépondérante. Il n'est pas influencé par l'altération possible de l'eau quelles que soient ses causes. En outre, il présente le précieux avantage d'être obtenu par méthode pondérale.

Les résultats obtenus à la source des Dames pendant les trois périodes sont comparables : aux erreurs d'expérience près nous admettons que les moyennes de décembre 16 mg. 5 et celle d'avril 16 mg. 4 sont identiques; la légère différence enregistrée au mois d'août correspondant par ailleurs à des degrés sulfhydrométriques inférieurs à ceux des deux autres périodes étant peut-être due, ainsi que nous l'avons signalé, à des précipitations atmosphériques.

Si nous rapprochons nos résultats de ceux des autres auteurs, on est frappé par les différences qu'ils présentent :

Longchamp	18 mg. 9.	
Filhol	18 mg. 9.	
Jacquot et Willm.....	24 mg.	
L'auteur (août) 16 mg.	moyenne de 6 déterminations	
— (déc) 16 mg. 5	— de 7	—
— (avril) 16 mg. 4	— de 6	—

Nous avons fait la moyenne des extrêmes :

Août	16 mg.	± 0,1
Décembre	16 mg. 45	± 0,25
Avril	16 mg. 4	± 0,2

Des résultats ci-dessus énoncés, il apparaît que le soufre total, aux erreurs d'expérience près, reste constant pendant les périodes où nous l'avons examiné.

La difficulté d'effectuer les prélèvements au griffon lui-même et les mauvaises conditions d'approche et de surveillance de ce griffon permettent seules d'expliquer les différences que nous constatons entre nos chiffres et ceux de nos prédécesseurs.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE VI

1. JACQUOT et WILLM. — *Loc. cit.*, p. 78.
 2. D^r PORCHERON. — Guide pratique aux villes d'eaux, stations climatiques, plages marines françaises.
 3. MASSY. — Sur l'altération des eaux sulfureuses de Barèges. *Annales de l'Institut d'hydrologie et de climatologie*, t. VI, p. 92-98, 1929.
-

CHAPITRE VII

LA SILICE DANS LES EAUX SULFUREUSES

Nous avons signalé par ailleurs que la quantité de silice dans l'eau de Saint-Sauveur était bien supérieure à celle du soufre des sulfures. Il en est de même dans les stations voisines, à Barèges, par exemple; ceci a d'ailleurs fait dire que si on attachait plus d'importance au poids qu'à l'odeur des composants, l'eau de Barèges devrait s'appeler silicatée et non sulfurée [1].

La silice des eaux sulfureuses a fait l'objet de travaux importants de différents auteurs.

Dès 1776, Bayen [2], à côté du « foie de soufre », trouvait une « portion de terre vitrifiable » qu'il caractérisait en la faisant fondre avec du minium pour obtenir du verre.

En 1809, Dispan [3] signale pour la première fois l'existence du silicate de soude dans les eaux sulfureuses.

Filhol [4], Fontan [5], Willm [6], démontrent par leurs analyses que dans certaines stations, dont Saint-Sauveur, l'alcalinité, déduction faite de la part des sulfures, est due au silicate de soude à l'exclusion des carbonates et de l'alcali libre. Filhol souligne, par ailleurs, l'importance de la silice dans les propriétés thérapeutiques des eaux sulfureuses et lui attribue le rôle réparateur et cicatrisant de ces eaux [7].

Le silicate de soude et la silice libre s'y trouvent parfois en si grande quantité qu'ils s'accumulent autour des sulfures, au point d'en dissimuler les filaments; dans certains échantillons on en a trouvé jusqu'à 35 p. 100 [8].

D'ailleurs, la solubilité de la silice hydratée explique qu'elle arrive à former jusqu'au tiers de la minéralisation des eaux sulfurées sodiques [9].

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE VII

1. REBIERRE. — *Archives de médecine et pharmacie militaires*, 1927, t. LXXXVII, n° 2, p. 183.
 2. BAYEN. — Cité par Filhol dans : *Recherches sur les eaux minérales des Pyrénées*, *loc. cit.*, p. 73.
 3. DISPAN. — *Histoire et mémoires de l'Académie des sciences de Toulouse*, 1827, t. I, p. 167.
 4. FILHOL. — *Recherches sur les eaux minérales des Pyrénées*, 1888, *loc. cit.*, p. 105.
 5. FONTAN. — *Recherches sur les eaux minérales des Pyrénées*, 1853, p. 25.
 6. JACQUOT et WILLM. — *Les eaux minérales de la France*, 1894, p. 347.
 7. FILHOL. — *Loc. cit.*, p. 106.
 8. OSSIAN Henry fils. — *Recherches chimiques et médicales sur les matières organiques des eaux sulfureuses (barégine et sulfuraires)*, 1860, p. 39.
 9. JACQUOT et WILLM. — *Loc. cit.*, p. 41.
-

CHAPITRE VIII

DOSAGE COLORIMETRIQUE DE LA SILICE DANS LES EAUX SULFUREUSES

Dans leur communication du 13 juin 1923, MM. Diénert et Wandenbulcke [1] exposent une méthode colorimétrique de dosage de la silice.

Si dans une solution de silicate de soude, on ajoute du molybdate d'ammoniaque en présence d'acide sulfurique, il se forme une teinte jaune due, sans doute, à la formation d'acide silicomolybdique. Cette teinte est proportionnelle à la quantité de silice contenue dans la solution : elle apparaît en dix minutes et se conserve trois à quatre heures. Elle permet donc d'effectuer des dosages colorimétriques.

Les solutions étalons de silicate de soude donnent, au bout d'un certain temps, des résultats inexacts par suite de la transformation partielle de ce silicate en silice colloïdale non décelable au réactif. Les auteurs utilisent alors une liqueur témoin d'acide picrique dont la teinte correspond à celle obtenue avec une solution contenant 50 milligrammes de silice par litre; la teinte de l'acide picrique est, en effet, très sensiblement celle de l'acide silicomolybdique. La quantité d'acide picrique nécessaire est, d'après l'auteur, de 39 mg. 6 pour un litre d'eau, et la solution obtenue reste stable pendant un mois.

L'expérience montre qu'à 50 cc. d'une eau à analyser ne contenant pas plus de 70 milligrammes de silice par litre, il suffit d'ajouter 2 cc. de molybdate d'ammoniaque à 10 p. 100 et 4 gouttes d'acide sulfurique au demi.

Application aux eaux sulfureuses.

Avec les eaux sulfureuses, le molybdate d'ammoniaque donne un précipité noirâtre dû à la présence de l'acide sulfhydrique et de ses sels; ils rendent la réaction impossible s'ils ne sont pas éliminés. Les phosphates peuvent aussi, dans certaines conditions, gêner la réaction. Notre bibliographie ne nous a révélé leur présence dans aucune eau sulfureuse. Nous avons vérifié ce fait sur l'eau de Saint-Sauveur par la méthode céruléomolybdique indiquée par M. le Professeur Denigès.

Nous avons étudié également l'influence du temps sur la coloration, l'action de l'acide sulfurique et l'influence des quantités de molybdate d'ammoniaque. Les essais étaient effectués d'une part sur une solution de silicate de soude (S); d'autre part, sur la même solution rendue sulfureuse (Ss) puis désulfurée (Ss + Co³Pb, Ss + Br, etc...).

Etude des procédés de désulfuration.

Nous avons étudié divers procédés susceptibles d'être utilisés pour l'élimination des sulfures.

Ils peuvent se diviser en deux groupes suivant qu'on obtient :

- 1° La précipitation par double décomposition et formation d'un sulfure insoluble;
- 2° La destruction par oxydation.

L'étude de ces procédés a été effectuée sur des solutions de silicate de soude que nous rendions sulfureuses par addition de sulfure de sodium cristallisé pur. D'après Willm [2], l'eau de Saint-Sauveur contient par litre 61 mg. 2 de silice et 24 mg. 6 de sulfure de sodium; d'après Longchamp, elle renferme 50 mg. 7 de silice et 25 mg. 3 de sulfure; c'est en nous basant sur ces chiffres que nous avons préparé nos solutions. Les dosages étaient effectués à l'aide du colorimètre de Duboscq; le mode opératoire était celui que nous avons exposé précédemment.

I. — Précipitation des sulfures.

Nous avons essayé le traitement de l'eau par le carbonate de plomb et par la rognure d'argent. Nous savons que ces procédés ont été employés par différents auteurs en vue de la détermination du degré sulfhydrométrique correspondant aux thiosulfates.

a) Pour le carbonate de plomb, nous opérons comme suit : à une certaine quantité (100 cc. par exemple) de solution silico-sulfureuse contenant 49 mg 2 de silice par litre, on ajoute, par petites portions, du carbonate de plomb; on agite après chaque addition; il se forme un précipité noir; on arrête l'opération au moment où le carbonate de plomb se dépose sans noircir. On laisse en contact une demi-heure. On décante sur un filtre serré afin d'obtenir une liqueur absolument limpide. Le filtrat est recueilli dans un tube de Nessler jusqu'à affleurement au trait de jauge de 50 cc.

b) On traite par ailleurs une égale quantité d'eau par un excès de rognure d'argent très pure; on agite fortement pour mettre en contact. On filtre; le filtrat est aussi recueilli dans un tube de Nessler de 50 cc.

Dans un troisième tube qui servira de témoin, on met 50 cc. de la solution pure, non sulfurée, de silicate de soude.

On ajoute à chacun des tubes 2 cc. de molybdate d'ammoniaque à 10 p. 100 et 4 gouttes d'acide sulfurique au demi. Les colorations jaunes apparaissent; on compare au colorimètre avec la solution étalon d'acide picrique.

II. — Oxydation des sulfures.

Comme agent oxydant, nous avons étudié le brome (en nature et à l'état d'hypobromite) et le persulfate d'ammoniaque.

a) HYPOBROMITE. — Nous avons employé le procédé indiqué par M. le Professeur Denigès, tel que nous l'avons uti-

lisé pour l'obtention du soufre total à l'état de sulfates. La réaction était faite sur 50 cc. de solution silico-sulfureuse. Après oxydation, la liqueur obtenue était complétée à 50 cc. avec de l'eau distillée dont on avait soin de vérifier la pureté.

On ajoutait ensuite le réactif sulfomolybdique qui donnait la coloration jaune.

b) BROME PUR. — Tout d'abord, nous avons utilisé le brome suivant la technique donnée par M. Touplain [3] pour le dosage du soufre total dans les eaux sulfureuses.

Pour cela, le brome était utilisé sous forme d'eau bromée préparée suivant les indications de M. le Professeur Denigès [4] en mettant dans 1 litre d'eau 10 cc. de brome pur et en ajoutant 20 grammes de bromure de potassium pour rendre la solution plus stable.

Le mode opératoire était le suivant : dans une fiole à long col, on verse 50 cc. d'eau sulfureuse exactement mesurés. On ajoute, sans mélanger, de l'eau bromée jusqu'au haut du col et on verse le tout dans une fiole conique; après rinçage du ballon avec de l'eau bromée qu'on ajoute dans la fiole, on porte cette dernière au bain-marie jusqu'à l'éclaircissement du liquide; on chasse ensuite à l'ébullition en présence d'acide chlorhydrique le brome en excès et on ramène le liquide au volume initial. C'est sur la liqueur obtenue qu'on fait la réaction sulfomolybdique.

Mais la puissance oxydante du brome à froid permet de simplifier considérablement la technique ci-dessus, en ce qui concerne l'oxydation du sulfure seul.

c) BROME A FROID. — On met directement dans le tube jaugé de 50 cc. l'eau sulfureuse à étudier; on ajoute 2 gouttes de brome pur et on agite énergiquement; au bout de quelques instants, on détruit le brome en excès par addition d'une pincée de sulfite de sodium qui ne gêne en rien la réaction. On ajoute 2 cc. de molybdate d'ammoniaque et 4 gouttes d'acide sulfurique; la coloration jaune apparaît.

d) PERSULFATE D'AMMONIAQUE. — Nous avons utilisé le procédé indiqué par M. le Professeur Chelle [5] : à 100 cc. d'eau on ajoute 10 cc. d'une solution de persulfate d'ammoniaque à 10 p. 100. On porte à l'ébullition. Après refroidissement, on neutralise par le carbonate de calcium et on ajoute le réactif sulfomolybdique.

Comparaison des résultats.

Nous avons comparé les résultats obtenus par ces divers procédés avec ceux obtenus directement par pesée en les présentant sous forme de tableau. Pour cela, nous appelons S la solution de silicate de soude; Ss la même solution rendue sulfureuse par le sulfure de sodium; Ss + $\text{CO}^3 \text{ Pb}$, Ss + Br, etc., indiquent le procédé d'élimination des sulfures. Les solutions I, II, III contenaient respectivement 49 mg. 2, 55 mg. 3 et 59 mg. 2 de silice par litre, dosés par pesée.

LIQUEURS ÉTUDIÉES	LECTURE AU COLORIMÈTRE (QUANTITÉS TROUVÉES EN MG.)		
	I = 49,2	II = 55,3	III = 59,2
S	49,7	54,8	58,7
Ss + $\text{Co}_3 \text{ Pb}$	48,8	54,5	58,1
Ss + Ag	28,4	35,3	35
Ss + Br à chaud.....	48,9	54,8	57,8
Ss + Br à froid.....	48,8	54,8	58
Ss + Br o Na.....	48,7	54,6	57,7
Ss + Persulfate	48,8	54,7	57,8

L'examen du tableau ci-dessus montre d'abord les faibles résultats obtenus avec l'eau traitée par la rognure d'argent.

Aux erreurs d'expériences près, les cinq autres séries de résultats sont comparables. Nous avons cependant abandonné le procédé à l'hypobromite qui nécessite un matériel plus important et des manipulations plus longues que les deux autres. C'est aussi pour cette dernière raison que nous n'avons pas conservé le persulfate d'ammoniaque comme oxydant.

Le brome à froid donne les résultats les plus rapides. Au laboratoire, il doit être considéré comme le meilleur agent d'élimination des sulfures. Mais son transport et son maniement délicats le rendent moins facilement utilisable à la source. C'est pourquoi le procédé au carbonate de plomb mérite aussi d'être retenu.

D'ailleurs, nous considérons le dosage rapide de la silice dans les eaux sulfureuses comme le complément des déterminations sulphydrométriques. Aussi dans la pratique, la désulfuration effectuée pour l'obtention du degré sulphydrométrique correspondant aux thiosulfates, donnera une quantité d'eau suffisante pour que puisse s'effectuer en même temps le dosage colorimétrique de la silice.

Influence du temps sur la coloration.

A 50 cc. de la solution de silicate de soude S, contenant 43 milligrammes de silice par litre, nous avons ajouté 2 cc. de molybdate d'ammoniaque à 10 p. 100 et 4 gouttes d'acide sulfurique au demi. On fait la même réaction sur Ss + Br et Ss + CO³ Pb. Après des temps variables, nous avons fait au colorimètre les lectures suivantes :

TEMPS ÉCOULÉ entre la RÉACTION ET LA LECTURE	LECTURES AU COLORIMÈTRE		
	S	Ss + Br	Ss + Co ³ Pb
10 minutes.....	42 mg.	44 mg. 4	44 mg. 2
20 —	44,5	44,7	44,4
1 heure.....	44,5	44,6	44,5
2 heures.....	44,5	44,6	44,4
4 heures.....	40,5	38,5	40,8
5 heures.....	40	36	col. verte

Il est donc préférable de faire les lectures colorimétriques dans les deux premières heures qui suivent la réaction. Ce laps de temps est grandement suffisant et permet plusieurs séries de lectures comparatives.

Influence des quantités d'acide sulfurique.

A des solutions identiques S, Ss + Br, Ss + $\text{CO}_3 \text{ Pb}$, contenant 48 mg. 2 de silice par litre, nous avons ajouté 2 cc. de molybdate d'ammoniaque et des quantités croissantes d'acide sulfurique au demi. Nous avons obtenu des colorations jaunes, d'abord faibles, passant ensuite par un palier maximum pour décroître quand on atteint 0 cc. 5. Les résultats de nos lectures colorimétriques sont mentionnés dans le tableau suivant :

QUANTITÉ D'ACIDE SULFURIQUE au 1/2 ajoutée	SILICE AU COLORIMÈTRE		
	S	Ss + Br	Ss + $\text{Co}_3 \text{ Pb}$
1 goutte.....	24 mg. 9	26 mg.	22 mg. 8
2 —	40,8	42,3	40
3 —	41,2	48,4	41,5
4 —	49,4	49,2	49,1
5 —	49,4	49,1	49,1
6 —	49,4	47,2	49,2
1/2 centicube.....	41,2	46	47
1 —	7,5	8,4	7,8
2 —	7,5	8,4	7,8

L'intensité de la coloration augmente plus vite au début, mais paraît moins durable avec l'eau traitée par le brome. Dans nos expériences, nous avons utilisé 4 gouttes d'acide sulfurique au demi pour les eaux désulfurées; il nous paraît préférable de mettre 5 gouttes pour les eaux ordinaires.

Influence du molybdate d'ammoniaque.

Dans les solutions étudiées, nous ajoutons 4 gouttes d'acide sulfurique au demi et des quantités croissantes de molybdate d'ammoniaque à 10 p. 100. On obtient les résultats suivants :

QUANTITÉ DE MOLYBDATE D'AMMONIAQUE à 10 % ajoutée	SILICE AU COLORIMÈTRE		
	S	Ss + Br	Ss + $\text{Co}_3 \text{ Pb}$
1/2 centicube.....	41 mg. 9	41 mg.	40 mg. 8
1 —	48,9	48,8	48,9
2 —	49,3	49,3	49,1
3 —	49,3	49,3	49,2
4 —	49	49,2	49,1

La réaction est donc complète quand on ajoute 2 cc. de molybdate d'ammoniaque; cependant, il ne semble pas qu'un excès de molybdate influence le dosage. C'est donc avec 2 cc. que nous effectuerons nos analyses.

Choix du récipient.

Nous avons remarqué qu'en faisant bouillir dans un erlenmeyer en verre, pendant un quart d'heure de l'eau bi-distillée, ne contenant pas de silice, on obtenait une eau se colorant légèrement avec le réactif sulfomolybdique.

En essayant divers récipients : verres, verres Pyrex, verre d'Iena, capsules de porcelaine, capsules d'aluminium, capsules de platine, nous avons été amené à écarter l'aluminium qui donnait des résultats nettement inférieurs. Même la désulfuration faite à froid par le carbonate de plomb dans l'aluminium fausse les déterminations, comme le montre le tableau suivant :

SOLUTIONS			SILICE D'APRÈS LE COLORIMÈTRE
S			48 mg. 7
Ss + Co ₃ Pb	verre		47,8
Ss + Co ₃ Pb	aluminium		23,6
Ss + Br fr.	verre		48,1
Ss + Br chaud	verre Pyrex.....		48,2
Ss + Br	porcelaine		48
Ss + Br	aluminium		31,3

Pour la désulfuration par le carbonate de plomb et le brome à froid, les récipients de verre paraissent suffire et n'influer en rien le dosage : cependant il nous a semblé préférable d'effectuer des désulfurations dans des récipient en verre Pyrex.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE VIII

1. DIÉNERT et WANDENBULCKE. — Sur le dosage de la silice dans les eaux. *Bulletin de la Société chimique de France*, 15 juin 1923.
 2. JACQUOT et WILLM. — *Loc. cit*, p. 347.
 3. TOUPLAIN. — Analyse générale des eaux, 1922, p. 114.
 4. DENIGÈS. — Précis de chimie analytique, p. 46, 1920.
 5. J.-L. CHELLE. — Etude d'ensemble sur le dosage et la diffusion des bromures dans les eaux minérales françaises, les eaux marines, et les sels alimentaires. *Gazette des eaux*, 1914, n° 2865, p. 163-164.
-

CHAPITRE IX

APPLICATION AUX EAUX DE SAINT-SAUVEUR

Nous avons dosé colorimétriquement la silice dans l'eau de la source des Dames pendant le séjour que nous avons fait à Saint-Sauveur dans le courant du mois d'avril.

Nous donnons, à côté des résultats colorimétriques, les chiffres obtenus par méthode pondérale. Le dosage de la silice par pesée était effectué en s'inspirant des techniques indiquées par Würtz [1] et Touplain [2].

A 1 litre d'eau sulfureuse exactement mesuré on ajoute un excès d'acide chlorhydrique. On évapore à sec au bain-marie dans une capsule de platine. Cette évaporation a pour but d'insolubiliser entièrement la silice dont une certaine quantité était restée dissoute dans la liqueur acide. En outre, cette évaporation ne doit pas se faire à une température trop élevée; dans certains cas, il peut arriver qu'une partie des bases, se combinant à nouveau avec la silice, ne puisse plus être enlevée par l'acide chlorhydrique. Le résidu est repris par une petite quantité d'eau chlorhydrique et jeté sur un filtre sans cendre sur lequel on le lave longuement; le filtre est séché à l'étuve, puis calciné dans une capsule de platine tarée. (Nous prenons bien soin de faire l'incinération du filtre à part, après séparation de la proportion la plus grande possible de silice adhérente.) On pèse la silice SiO_2 .

On vérifie si le résidu pesé ne contient que de la silice en le traitant par l'acide fluorhydrique pur. On chauffe au bain-marie et on calcine. Toute la silice doit être dégagée et il ne doit pas y avoir de résidu. Si après nouveau traitement à l'acide fluorhydrique il reste encore du précipité, son poids est déduit de celui de la silice trouvé plus haut.

Les résultats que nous avons obtenus sont rapportés dans le tableau suivant :

DATES	SILICE TROUVÉE par pesée	SILICE TROUVÉE PAR COLORIMÈTRE	
		Désulfuration au Br	Désulfuration au Co3 Pb
8-4-1932	49 mg.	50 mg.	49 mg. 3
9-4-1932	48,6	47,7	47,5
10-4-1932	46,1	46,3	46,1
11-4-1932	47,7	46,8	46,9
12-4-1932	49,3	48,9	49,4

En comparant la moyenne de nos divers résultats avec ceux obtenus par nos prédécesseurs (que nous exprimons en silice par litre), nous obtenons les chiffres suivants :

Longchamp (1832).....	50 mg. 7.
Filhol (1838).....	41 mg. 4 + traces.
Willm (1838).....	61 mg. 2.
L'auteur	47 mg. 9.

Nos chiffres se trouvent bien dans l'échelle de ceux obtenus par Longchamp et Filhol. Seuls ceux de Willm sont bien supérieurs, quoique obtenus à une époque voisine de celle de Filhol. Nous n'avons pu relever entre ces deux auteurs, pas plus d'ailleurs qu'entre Willm et nous, aucune trace de travaux effectués au griffon de la source des Dames. Le procédé de dosage décrit par Willm [3] ne nous permet pas non plus d'incriminer son protocole d'expérience. Nous ne pouvons que conclure que nos résultats confirment ceux de Filhol et Longchamp.

*
* *

Nous n'avons pu doser la silice dans les eaux de Hountalade, le griffon étant submergé par les eaux sauvages.

La méthode colorimétrique de dosage de la silice, appliquée aux sources Dufau et Fabas, a donné les résultats suivants :

DATE	DUFAU	FABAS
8-4-1932	38,5	
9-4-1932		38,7
11-4-1932	38,8	38,3
12-4-1932	38,6	38,7

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IX

1. WURTZ. — Dictionnaire. Article : « Silicium ».
 2. TOUPLAIN. — *Loc. cit.*, p. 55.
 3. JACQUOT et WILLM. — *Loc. cit.*, p. 74.
-

CONCLUSIONS

I. — Nous avons déterminé les degrés sulfhydrométriques et le soufre total des eaux de Saint-Sauveur en dehors de la saison thermale, comme pendant cette saison. Nous sommes le premier à avoir effectué cette étude pendant la saison d'hiver.

II. — Nous avons constaté que la sulfuration de l'eau au griffon de la source des Dames est plus faible pendant la période d'été que pendant la période d'hiver.

III. — Nous avons remarqué entre le griffon, les réservoirs et les points d'utilisation, une chute du degré sulfhydrométrique. Nous avons pu montrer la différence de sulfuration suivant que l'on s'adresse aux réservoirs I ou II. Ces différences paraissent dues au brassage que subissent les eaux.

IV. — Nous observons pour la source des Dames une teneur constante en soufre total à n'importe quelle période de l'année. Nos chiffres concordent avec ceux obtenus par Longchamp et Filhol.

V. — Le procédé de dosage colorimétrique de la silice de Diénert et Wandenbulcke est applicable aux eaux sulfureuses.

VI. — Pour le dosage de la silice, les procédés de désulfuration utilisables sont : l'oxydation par le brome, l'hypobromite et le persulfate d'ammoniaque, la précipitation par le carbonate de plomb. Malgré que le procédé d'oxydation par

le brome à froid soit le plus rapide, le procédé de précipitation par le carbonate de plomb nous paraît, pour l'étude au griffon, le procédé de choix, la même opération de désulfuration pouvant être appliquée au dosage des thiosulfates.

VII. — Le dosage colorimétrique de la silice dans les eaux sulfureuses se ramène, après désulfuration, à un simple dosage de silice par la méthode Diénert et Wandenburg, et les conditions de temps, d'acidité et de proportion de réactif utile restent les mêmes que ceux indiqués par les auteurs pour le dosage.

VIII. — Nos dosages de silice dans les eaux de Saint-Sauveur confirment les résultats déjà obtenus par Longchamp et Filhol et montrent pour la source des Dames une teneur en silice de 47 milligrammes, alors que la teneur en soufre total n'est que de 16 mg. 3.

Vu : *Le Doyen,*
C. SIGALAS.

VU, BON A IMPRIMER :
Le Président,
M. CREYX.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :
Bordeaux, le 14 février 1933.
Le Recteur de l'Académie,
A. TERRACHER.

BIBLIOGRAPHIE GENERALE

- Annales de l'Institut d'hydrologie et de climatologie*, 1927. Analyse des eaux minérales de Cauterets.
- ASTRUC. — Les eaux sulfurées sodiques. *Bulletin de la Société médicale et biologique de Montpellier*, VIII, 1927.
- ASTRUC et JADIN. — Précis d'hydrologie, de géologie, de minéralogie, 1920.
- BARRAL. — Précis d'analyses chimiques quantitatives, t. II, 1927.
- BARTHE. — *Journal de pharmacie et de chimie*, 1898.
- BAUDRIMONT. — Saint-Sauveur. Climat, sources, action, indications. *Bulletin médical de Bordeaux*, 1927.
- BAYEN (cité par FILHOL). — *Loc. cit.*
- BECHAMP (cité par FILHOL et ASTRUC). — *Loc. cit. Annales de chimie et physique*, t. XIV, 4^e série.
- BERTHELOT. — *Annales de chimie et de physique*, t. XXIV, 4^e série.
- BIERRY, DESGREZ et LESCOEUR. — Contribution à l'étude des eaux sulfurées. *Annales de l'Institut d'hydrologie et de climatologie*, t. II, n^o 4.
- CAREZ. — La géologie des Pyrénées françaises. Fasc. II, feuilles de Tarbes et Luz, p. 1115-1116-1117.
- CAZAUX. — Contribution à l'étude du soufre dans les eaux de Barèges. Thèse de doctorat en pharmacie, Bordeaux, 1928.
- CHASPOUL. — Contribution à l'étude des eaux sulfureuses de Digne. Thèse pharmacie, Faculté de Lyon, 1908.
- DECHAMBRE. — Dictionnaire. Art. Saint-Sauveur, t. VII.
- DENIGÈS. — Précis de chimie analytique.
- DESGREZ, BIERRY et LESCOEUR. — Contribution à l'étude des eaux sulfurées. *Annales de l'Institut d'hydrologie et de climatologie*, t. II, n^o 4.

- DIENERT. — Eaux douces et eaux minérales, 1912.
- DIENERT et WANDENBULCKE. — Sur les dosages de la silice dans les eaux. *Bulletin de la Société chimique de France*, 1923.
- DISPAN. — Histoire et mémoires de l'Académie des sciences de Toulouse, t. I, 1827.
- DUHOURCAU. — La sulfurométrie appliquée aux sources de Cauterets, 1876.
- DUPASQUIER. — Compte rendu de l'Académie des sciences, 1839.
- FAVRE. — *Annales de chimie et de physique*, t. XXXIX, 3^e série.
- FILHOL. — Les eaux minérales des Pyrénées, 1853.
- *Annales de la Société d'hydrologie médicale de Paris*, t. IX, 1862-1863.
- *Bulletin de la Société des sciences physiques et naturelles de Toulouse*, 1888.
- FONTAN. — Recherches sur les eaux minérales, 1853.
- FOURMENT. — La barégine des eaux sulfurées sodiques de Barèges. Thèse pour le doctorat en médecine, Bordeaux, 1920-1921.
- GARRIGOU. — La sulfhydrométrie et ses diverses applications, 1868.
- GAUTIER (Armand). — Compte rendu de l'Académie des sciences, 1901.
- HENRY Fils. — Recherches chimiques et médicales sur les matières organiques des eaux sulfureuses, 1860.
- JACQUOT et WILLM. — Les eaux minérales de la France, 1894.
- JADIN et ASTRUC. — Précis d'hydrologie, de géologie, de minéralogie, 1920.
- LECOCQ. — Les eaux minérales considérées dans leurs rapports avec la chimie et la géologie, 1864.
- LECORCHE. — Les eaux de Saint-Sauvèr, 1865.
- LEFORT. — *Annales de la Société d'hydrologie médicale de Paris*, t. IX, 1862-1863.
- LESCOEUR, BIERRY et DESGREZ. — Contribution à l'étude des eaux sulfurées. *Annales de l'Institut d'hydrologie et de climatologie*, t. II, n^o 4.
- LOMET. — Mémoire sur les eaux minérales et les monuments thermaux des Pyrénées, an III de la République.

- MASSY. — Sur l'altération des eaux sulfureuses de Barèges. *Annales de l'Institut d'hydrologie et de climatologie*.
- MEYNADIER. — Les eaux chlorosulfurées sodiques de Moulay-Yacoub. Thèse Université de Paris (pharmacie), 1923.
- PELOUZE. — *Annales de chimie et de physique*, 4^e série, t. VII.
- PORCHERON. — Guide pratique aux villes d'eaux, stations climatiques, plages marines françaises.
- REBIERRE. — *Archives de médecine et pharmacie militaires*, t. LXXXVII, n^o 2, 1927.
- ROSSET. — Etude sur les eaux minérales ou réputées telles du département du Jura. Thèse Université de Lyon (pharmacie), 1909.
- ROTUREAU. — Dictionnaire de Dechambre. Article : Saint-Sauveur.
- ROZE (cité par FILHOL). — *Journal de chimie et de pharmacie*. Loc. cit.
- SILBERMANN. — *Annales de chimie et de physique*, t. XXXIV, 3^e série.
- SIMAIR. — *Archives de médecine et pharmacie militaires*, t. XII, 1888.
- TOUPLAIN. — Analyse générale des eaux, 1922.
- TREADWELL. — Chimie analytique, t. II, 1912.
- TRINQUIER. — Etude sur les eaux sulfureuses de Thuès-les-Bains. Thèse Université Montpellier (pharmacie), 1914.
- WANDENBULCKE et DIÉNERT. — Sur le dosage de la silice dans les eaux. *Bulletin de la Société chimique de France*, 1923.
- WILLM et JACQUOT. — Les eaux minérales de France, 1894.
- WURTZ. — Dictionnaire. Article : Silicium.

